

Accession Nbr :

1968-63595P [00]

Title :

Impact-resistant moulding material consists of a

Derwent Classes :

A00

Patent Assignee :

(BADI) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

5

Patent Number :

NL6600058 A 0 DW1968-00 *

BE-674765 A 0 DW1968-01

DE1260135 A 0 DW1968-01

FR1462788 A 0 DW1968-01

GB1124911 A 0 DW1968-01

NL-137996 B 0 DW1973-10

Priority Details :

1965DE-B079984 19650105

Abstract :

NL6600058 A

Impact-resistant moulding-material comprises a homogeneous mixture of (a) 15-50 pts. wt. of a graft copolymer of styrene/acrylonitrile on an acrylic ester polymer; and (b) 50-85 pts. wt. of an acrylonitrile-styrene copolymer. Graft copolymer (a) is obtained by grafting 10-50% wt. of a mixture of styrene and acrylonitrile in a ratio of 60-40 to 90:10, on 50-90% wt. of a copolymer consisting of 2-20% wt. of the acrylic ester of tricyclodecyl alcohol and 80-98% wt. of an acrylic ester of a C4-8 alcohol, such as the butyl or ethylhexyl ester. Copolymer (b) is produced by conventional methods, such as block copolymerisation in a diluent, or emulsion polymerisation. Moulding materials are obtained from the mixture which are characterised by good impact resistance, and better resistance to ageing than butadiene-based products. Moulded articles have high gloss and light colour.

Manual Codes :

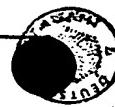
CPI: A04-C04 A04-F06 A07-A A09-A05 A10-C03

Update Basic :

1968-00

Update Equivalents :

1968-01; 1973-10



AUSLEGESCHRIFT

1260 135

Nummer: 1 260 135
Aktenzeichen: B 79984 IV c/39 b
Anmeldetag: 5. Januar 1965
Auslegetag: 1. Februar 1968

1

Polymerisate auf der Basis von Styrol oder Copolymerisaten aus Styrol und Acrylnitril sind seit langem bekannt. Polystyrol und auch Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril sind glasklar, und die Polymerisate aus Styrol—Acrylnitril haben eine gute Oberflächenhärte. Beiden Polymerisaten fehlt jedoch die Resistenz gegen Schockbeanspruchung. Sie sind nicht schlagfest, und Formkörper, die aus diesen Polymerisaten hergestellt werden, können bei harter Beanspruchung zerbrechen.

Es ist auch schon lange bekannt, daß man in diese harten und spröden Polymerisate bzw. Mischpolymerisate weiche, kautschukelastische Polymerisate einarbeiten kann, um dadurch die Schlagfestigkeit zu erzielen. Dadurch geht die Transparenz allerdings verloren. Zur Erzielung von homogenen Mischungen der kautschukelastischen Komponente mit dem harten und spröden Polymerisat auf der Basis von Styrol oder Styrol—Acrylnitril ist es erforderlich, daß die weiche und die harte Komponente miteinander verträglich sind. Um dies zu erreichen, wurden schon verschiedene Vorschläge gemacht. So hat man die kautschukelastische weiche Komponente mit Styrol oder Styrol—Acrylnitril gepropft, oder man stellte kautschukelastische Copolymerisate her, bei deren Herstellung Monomere mitverwendet wurden, die eine gewisse Verwandtschaft zu der harten und spröden Komponente hatten.

Als kautschukartige Komponenten werden bei der bekannten Herstellung von schlagfesten Polystyrolen oder sogenannten ABS-Polymerisaten natürliche oder synthetische Kautschuke verwendet. Als synthetische Kautschuke wurden für diesen Zweck insbesondere Butadien-Homo- und Copolymerisate eingesetzt. Daneben sind auch schon kautschukartige Polymerisate, die wenig oder keine Doppelbindungen mehr enthalten, insbesondere solche auf der Basis von Acrylsäureestern, Vinyläthern und Isobutylen, beschrieben worden. Dadurch, daß wenig oder keine Doppelbindungen in den kautschukelastischen Polymerisaten enthalten sind, wurde neben der Schlagfestigkeit eine gute Alterungsbeständigkeit erreicht.

Schließlich ist bekannt, daß man schlagfeste Formmassen herstellen kann, die neben einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril ein Ppropfcopolymerisat enthalten, das durch Ppropfen eines Polymerisats eines Acrylsäureesters eines Alkohols mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen mit einem Gemisch aus Styrol und Acrylnitril hergestellt ist. Aus solchen Formmassen hergestellte Spritzgußartikel haben jedoch schlechte Eigenschaften; unter anderem sind

Schlagfeste thermoplastische Formmassen

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen

Als Erfinder benannt:

Dr. Herbert Willersinn,
Dr. Hans-Werner Otto,
Dr. Paul Raff,
Dr. Ludwig Schuster, 6700 Ludwigshafen

2

sie häufig inhomogen und bilden daher schlechte Strukturen aus.

Schlagfeste Polystyrole mit guten Schlagzähigkeitswerten bei tiefen Temperaturen kann man erhalten, wenn als kautschukelastische Komponente Butadien-polymerisate, insbesondere solche, die 1,4-cis-Konfiguration aufweisen, verwendet werden. Ein bevorzugtes Polymerisat dieser Art ist 1,4-cis-Polybutadien. Mit der erzielten guten Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen wird allerdings eine Verschlechterung der Alterungsbeständigkeit erkauft, weil in den weichen Komponenten noch in der Kette enthaltene Doppelbindungen den oxydativen und thermischen Abbau begünstigen.

Es ist weiter bekannt, als kautschukelastische Komponente Ppropfcopolymerisate, die erhalten worden sind durch Aufpolymerisieren von Acrylsäureestern auf niedermolekulare Polybutadiene und auf die anschließend Styrol und Acrylnitril aufgepropft wurde, zu verwenden. Aber auch bei diesem Kautschuk verbleiben in der Hauptkette nach der Ppropfreaktion noch Doppelbindungen.

Erfindungsgegenstand sind thermoplastische Formmassen aus:

- A. 15 bis 50 Gewichtsteile eines Ppropfcopolymerisates von 10 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 60 : 40 bis 90 : 10, auf 50 bis 90 Gewichtsprozent eines 98 bis 80 Gewichtsprozent mindestens eines Acrylsäureesters eines Alkohols mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen enthaltenden Copolymerisates und

- B. 50 bis 85 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 50 : 50 bis 90 : 10,

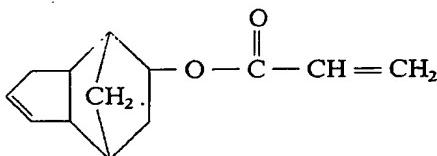
dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat der Komponente A unter Verwendung von 2 bis 20 Gewichtsprozent des Acrylsäureesters des Tricyclodecylalkohols als copolymerisierbares Monomeres hergestellt werden ist.

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen gute Schlagzähigkeiten bei tiefen Temperaturen, verbunden mit einer guten Alterungsbeständigkeit, auf.

Die erfindungsgemäßen Formmassen bestehen also aus einem Gemisch der Komponenten A und B, wobei A die kautschukelastische Komponente und B die harte und spröde Polymerisate enthaltende Komponente darstellt. Die Komponente A ist ein Ppropf-copolymerisat, bei dem auf ein Copolymerisat zweier verschiedener Acrylsäureester ein Gemisch aus Styrol und Acrylnitril aufpolymerisiert wird, so daß das Gemisch aus Styrol und Acrylnitril auf das Copolymerisat der beiden Acrylsäureester aufgepropft wird.

Die Komponente A wird wie folgt üblicherweise hergestellt:

Zunächst muß man als Stamm das Copolymerisat verschiedener Acrylsäureester herstellen. Als Acrylsäureester kommen einerseits solche von Alkoholen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Acrylsäurebutylester oder Acrylsäureäthylhexylester, in Frage und andererseits der Acrylsäureester des Tricyclodecylalkohols I.



Ein Acrylsäureester dieser allgemeinen Formel kann bekannterweise z. B. hergestellt sein wie folgt:

In einem mit Rührer, Thermometer und Zulaufvorrichtung versehenen Gefäß werden 720 Gewichtsteile Acrylsäure vorgelegt. Man löst hierauf 3 Gewichtsteile Hydrochinon in der Acrylsäure und leitet unter Röhren 22 Teile Bortrifluorid in das Gefäß ein. Im Verlauf von 60 Minuten läßt man dann 660 Gewichtsteile Dicyclopentadien zufüßen. Durch äußere Kühlung wird hierbei die Temperatur bei ungefähr 40°C gehalten. Hierauf läßt man die Temperatur auf 60 bis 70°C ansteigen und hält das Reaktionsgemisch während 4 Stunden auf dieser Temperatur. Die überschüssige Acrylsäure wird im Vakuum (8 mm Hg) abdestilliert, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Durch Waschen mit 10%iger Sodalösung und 5%iger Natronlauge werden die Reste von Säure und Katalysator entfernt. Nach dem Abtrennen der organischen Schicht wird das Pentan abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von 2 Gewichtsteilen Phenothiazin im Vakuum fraktioniert. Man erhält 883 Gewichtsteile des Acrylsäureesters.

Das Verhältnis der beiden verschiedenen Arten von Acrylsäureestern soll 2 bis 20 Gewichtsprozent der cycloaliphatischen Acrylsäureester und entsprechend 98 bis 80 Gewichtsprozent des Acrylsäureesters eines C₄- bis C₈-Alkohols betragen. Es ist selbstverständlich, daß auch innerhalb der genannten Mengenverhältnisse, wobei sich die Prozente jeweils zu 100 addieren, verschiedene Acrylsäureester von Alkoholen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen copolymerisiert werden können.

Auf das Copolymerisat aus den verschiedenen Acrylsäureestern wird dann ein Gemisch aus Styrol und Acrylnitril aufpolymerisiert. Dabei werden 10 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das endgültige Ppropf-copolymerisat, eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril verwendet. Das Gemisch aus Styrol und Acrylnitril muß ein Mischungsverhältnis zwischen 60:40 bis 90:10 haben. Die Copolymerisation der Acrylsäureester und das anschließende Aufpropfen des Styrol-Acrylnitril-Gemisches wird vorzugsweise in wässriger Emulsion vorgenommen. Dabei werden die üblichen Polymerisationshilfsmittel, wie Katalysatoren, Regler und Emulgatoren, und auch die üblichen Polymerisationsbedingungen, Temperaturbereiche u. dgl. angewendet.

Das auf diese Weise erhaltene Ppropf-copolymerisat A stellt bereits für sich unter Umständen ein Gemisch verschiedener Polymerisate dar. Dieses Gemisch besteht dann aus dem Ppropf-copolymerisat aus Styrol—Acrylnitril auf dem Acrylsäureester-copolymerisat als Rückgratpolymeres und gegebenenfalls dem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril.

Die kautschukelastische Komponente A wird mit der harten Komponente B vermischt. Die Komponente B besteht aus einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril. Das Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol—Acrylnitril im Verhältnis 50:50 bis 90:10 einpolymerisiert wurden, wird nach den herkömmlichen Methoden erhalten. Herkömmliche Methoden sind insbesondere die Substanz-polymerisation in Abwesenheit von wesentlichen Mengen von Verdünnungsmitteln oder auch die Emulsions-polymerisation. Das Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril kann auch durch Polymerisation in methanolischer Suspension in bekannter Weise hergestellt werden.

Die Komponente A wird bevorzugt mit der Komponente B vermischt, indem man das gepropfte und getrocknete Emulsions-polymerisat dem Styrol-Acrylnitril-Polymerisat zugibt und in der Schmelze mischt. Dies kann beispielsweise in einem Extruder oder einer anderen Knetvorrichtung vorgenommen werden.

Liegen die Komponenten A und B beide als wässrige Emulsionen vor, so kann das Vermischen durch Zusammengeben der Emulsionen und gemeinsames Ausfällen der darin enthaltenen Feststoffe erfolgen. Schließlich ist es auch möglich, die als Emulsion vorliegende Komponente A mit der als Lösung vorliegenden Komponente B abzumischen und gegebenenfalls nach Zugabe von einem Fällungsmittel gemeinsam auszufallen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine gegenüber butadienhaltigen Produkten verbesserte Alterungsbeständigkeit aus. Die aus diesen Massen hergestellten Gebrauchsgegenstände besitzen einen guten Oberflächenglanz und eine helle Eigenfarbe.

Die im Beispiel genannten Teile sind Gewichtsteile. Die Herstellung der Komponenten A und B ist nicht Gegenstand der Erfindung.

Beispiel 1

18 Teile Acrylsäurebutylester und 2 Teile Tricyclodecylacrylat werden in 145 Teilen Wasser unter Zusatz von 1,2 Teilen des Natriumsalzes einer Paraffinsulfonsäure (C₁₂ bis C₁₈) und 0,35 Teilen Kalium-

persulfat unter Röhren auf 65°C erwärmt. Nach dem Anspringen der Polymerisation gibt man eine Mischung aus 72 Teilen Acrylsäurebutylester und 8 Teilen Tricyclodecenyacrylat innerhalb von 2 Stunden hinzu. Nachdem alle Monomeren zugegeben sind, wird der Polymerisationsansatz noch 1 Stunde bei 65°C weitergeführt. Man erhält eine etwa 40%ige wässrige Polymerisatdispersion.

250 Teile dieser Dispersion werden mit 25 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 70:30 und 37,5 Teilen Wasser gemischt und unter Röhren bei 65°C polymerisiert. Als Polymerisationsinitiator werden 0,05 Teile Kaliumpersulfat und 0,075 Teile Lauroylperoxyd verwendet. Man erhält wiederum eine etwa 40%ige wässrige Polymerisatdispersion, aus der das Festprodukt durch Zusatz einer 0,75%igen Kalziumchloridlösung ausgefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet wird.

30 Teile des getrockneten Polymerisatpulvers A werden mit 70 Teilen eines Copolymerisates aus 70 Teilen Styrol und 30 Teilen Acrylnitril (K-Wert = 65) B bei einer Temperatur von etwa 220°C in einem Schneckenextruder gemischt. Das so hergestellte Produkt lässt sich gut auf den üblichen Spritzgußmaschinen verarbeiten. Es lassen sich Gebrauchsgegenstände mit hoher Steifigkeit, guter Festigkeit gegen Schockbeanspruchung und glänzender Oberfläche herstellen.

Die Schockfestigkeit wurde als mittlere Bruchenergie bei biaxialer Beanspruchung an 1 mm dicken Prüfplättchen bestimmt. Dieser Test wurde mit einem Fallbolzengerät durchgeführt, das im wesentlichen aus folgenden Teilen besteht: Grundplatte mit Führungsholmen für die Fallbolzen, Auflagering (30 mm Durchmesser) für die Prüfplättchen, mehreren Fallbolzen mit unterschiedlichem Eigengewicht und dazugehörigen Zusatzgewichten. Die Fallbolzenspitzen haben Halbkugelform mit einem Durchmesser von 18 mm.

Die Messung besteht darin, den Bruchanteil bei mehreren Stichproben von jeweils zehn Plättchen bei verschiedenen Energieniveaus, d. h. mit verschiedenem Gewicht der Fallbolzen bei gleichbleibender Fallhöhe, zu bestimmen.

45 Man erhält so eine Zuordnung der Bruchhäufigkeit (%) zu bestimmten Energiewerten (cm kp). Trägt man die Bruchhäufigkeit gegen die Energie im Wahrscheinlichkeitsnetz auf, so erhält man in guter Näherung eine Gerade. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der 50%-Linie ergibt den Wert für die mittlere Bruchenergie.

Das Produkt hat, an gepreßten Rundplättchen gemessen, eine mittlere Bruchenergie von 64 cm kp.

55

Beispiel 2 und Vergleichsversuche

a) Vergleichsversuch

100 Teile Butylacrylat, 50 Teile Emulgator H (20%ig), 3 Teile Kaliumpersulfat und 1480 Teile destilliertes Wasser werden unter Röhren auf 60°C erwärmt. Nach dem Anspringen der Polymerisation lässt man 900 Teile Butylacrylat im Verlauf von ~1 Stunde zulaufen. Man polymerisiert 2 Stunden 65

nach und erhält eine ~40%ige Polymerisatdispersion (A).

465 Teile Styrol und 200 Teile Acrylnitril werden in Gegenwart von 2500 Teilen der Dispersion (A), 5 2 Teile Kaliumpersulfat, 1,33 Teile Lauroylperoxyd und 1005 Teile destilliertes Wasser unter Röhren bei 60°C polymerisiert. Man erhält eine ~40%ige Dispersion, aus der das Festprodukt durch Zusatz einer 0,5%igen Calciumchloridlösung ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

1490 Teile des getrockneten Polymerisats werden mit 2090 Teilen eines Copolymerisats aus 68 Teilen Styrol und 32 Teilen Acrylnitril bei ~220°C in einem Schneckenextruder gemischt. Man erhält Polymerisat I.

b) Vergleichsversuch

Der Versuch wird unter Einsatz von 980 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butandoldiacrylat (in der ersten Polymerisationsstufe) völlig analog dem oben beschriebenen durchgeführt. Man erhält Polymerisat Ia.

c) Beispiel

Der Versuch wird unter Einsatz von 980 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen des Acrylsäureesters des Tricyclodecenyalkohols (in der ersten Polymerisationsstufe) völlig analog dem oben beschriebenen durchgeführt. Man erhält Polymerisat Ib.

Eigenschaften der Polymerisate

	Polymerisat		
	I	Ia	Ib
Mittlere Bruchenergie	65	70	135
Grenzbiegespannung DIN 53452	Bruch	Bruch	710
Erweichungspunkt	98	98	98

Patentanspruch:

Thermoplastische Formmassen aus

- A. 15 bis 50 Gewichtsteile eines Propylenpolymerisates von 10 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 60:40 bis 90:10, auf 50 bis 90 Gewichtsprozent eines 98 bis 80 Gewichtsprozent mindestens eines Acrylsäureesters eines Alkohols mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen enthaltenden Copolymerisates und
- B. 50 bis 85 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 50:50 bis 90:10,

durch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat der Komponente A unter Verwendung von 2 bis 20 Gewichtsprozent des Acrylsäureesters des Tricyclodecenyalkohols als copolymerisierbares Monomeres hergestellt worden ist.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 182 811;
deutsche Patentschrift Nr. 1 138 921.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind drei Probestücke ausgelegt worden.